

(35)

Int. Cl. 2:

C 08 G 18/83
C 08 G 18/66



DE 26 51 505 A 1

Offenlegungsschrift

26 51 505

- (11)
(21)
(22)
(44)

Aktenzeichen:

P 26 51 505.9

Anmeldetag:

11. 11. 76

Offenlegungstag:

24. 5. 78

- (31)

Unionspriorität:

(32) (33) (34)

- (54)

Bezeichnung:

Kationische elektrolytstabile Dispersionen

- (71)

Anmelder:

Bayer AG, 5090 Leverkusen

- (72)

Erfinder:

Markusch, Peter, Dr.; Noll, Klaus, Dr.; Dieterich, Dieter, Dr.,
5090 Leverkusen

DE 26 51 505 A 1

● 5 78 809 821/42

21/80

100-1000000000
BEST AVAILABLE COPY

2651505

Patentansprüche

- 1) Elektrolytstabile wässrige Dispersionen, die nur durch Kationen gekennzeichnet durch:
 - a) weitwirksame oder endständige Polyäthylenoxid-1,4-ätherketten mit einem Gehalt an Äthylenoxid-Einheiten von 2-10 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Polyurethan und
 - b) einen Gehalt an $-N^{(+)}-$ oder $-S^{(+)}-$ -Gruppen von 16-100 Milliäquivalenten pro 100 g Polyurethan,
 - c) eine durchschnittliche Teilchengröße von 50-300 μ ,
 - d) einen Feststoffgehalt von 10-45 %.
- 2) Verfahren zur Herstellung von in Wasser dispergierbaren Polyurethanen mit im wesentlichen linearer Molekülstruktur durch Umsetzung von organischen Diisocyanaten mit im Sinne der Isocyanatpolyadditionsreaktion difunktionalen endständigen gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähige Wasserstoffatome aufweisenden organischen Verbindungen des Molekulargewichtsbereichs 300 bis 6000 unter Mitverwendung von die Dispergierbarkeit der Polyurethane gewährleistenden Aufbaukomponenten mit hydrophilen Gruppen bzw. in derartige hydrophile Gruppen überführbaren Gruppen, wobei die zumindest teilweise Überführung der letztgenannten Gruppen in hydrophile Gruppen während oder anschließend an die Polyadditionsreaktion erfolgt, sowie gegebenenfalls unter Mitverwendung der in der Polyurethanchemie an sich bekannten Kettenverlängerungsmittel eines unter 300 liegenden Molekulargewichts sowie

- 38 -

Le A 17 633

809821/0042

BAD ORIGINAL

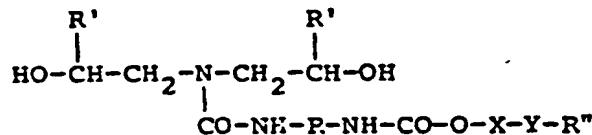
2651505

gegebenenfalls unter Mitverwendung der in der Polyurethanchemie üblichen Hilfs- und Zusatzstoffe, dadurch gekennzeichnet, daß als Aufbaukomponenten mit hydrophilen Gruppen bzw. mit in hydrophile Gruppen überführbaren Gruppen sowohl

- a) Diisocyanate und/oder im Sinne der Isocyanatpolyadditionsreaktion difunktionelle Verbindungen mit gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Wasserstoffatomen und mit seitenständigen Äthylenoxideinheiten aufweisenden hydrophilen Ketten und/oder Monoisocyanate mit Äthylenoxid-Einheiten aufweisenden hydrophilen Ketten und/oder im Sinne der Isocyanatpolyadditionsreaktion monofunktionelle Verbindungen mit gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Wasserstoffatomen mit Äthylenoxid-Einheiten aufweisenden hydrophilen Ketten als auch
- b) Mono- oder Diisocyanate und/oder im Sinne der Isocyanat-Polyadditonsreaktion mono- oder difunktionelle Verbindungen mit gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Wasserstoffatomen mit ionischen Gruppen oder in ionische Gruppen überführbaren Gruppen

mitverwendet werden, wobei die Art und Menge bzw. Neutralisierungs- oder Quarternierungsgrad der Komponenten a) und b) so bemessen wird, daß im letztlich erhaltenen Polyurethan 2 bis 10 Gew.-% an seiten- oder endständig eingebauten Äthylenoxid-Einheiten und 16 bis 100 Milliäquivalent pro 100 g an $-N^{(+)}$ - und/oder $-S^{(+)}$ -Gruppen vorliegen.

- 3) Verfahren gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente a) ein Diol der Formel



eingesetzt wird, in welcher

R für einen zweiwertigen Rest steht, wie er durch Entfernung der Isocyanatgruppen aus einem Diisocyanat des Molekulargewichts 112 bis 1000 erhalten wird,

R' für Wasserstoff oder einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht,

X für einen zweiwertigen Polyalkylenoxid-Rest mit 5 bis 90 Alkylenoxid-Einheiten steht, wobei mindestens 40 % dieser Alkylenoxid-Einheiten Athylenoxid-Einheiten und die restlichen Alkylenoxid-Einheiten Propylenoxid-, Butylenoxid- oder Styroloxid-Einheiten darstellen,

Y für Sauerstoff oder -NR" - steht und

R" und R' gleich oder verschieden sind und für einwertige Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen stehen.

- 4) Verfahren gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente a) ein monofunktioneller Polyäther der Formel



eingesetzt wird, wobei X, Y und R" die oben angeführte Bedeutung haben.

Kationische elektrolytstabile Dispersionen

Wässrige Dispersionen von Polyurethanen oder Polyurethanharnstoffen sind seit langem bekannt (vgl. z.B. Angewandte Chemie, 82, (1970) Seiten 53 bis 63; DT-OS 2 314 512 oder 2 314 513) und besitzen ein hohes Qualitätsniveau.

Nicht zuletzt die Tatsache, daß viele dieser Dispersionen frei von Emulgatoren sind, trägt zu diesem hohen Niveau bei. Sie enthalten auf chemischem Wege eingebaute hydrophile Zentren, die Selbstemulgierbarkeit der ansonsten hydrophoben Elastomere bewirken.

Die in den bekannten, in Wasser dispergierbaren Polyurethanen bzw. Polyurethanharnstoffen eingebauten hydrophilen Zentren können sowohl salzartige, d.h. ionische Gruppen als auch hydrophile nichtionische Gruppen darstellen.

Zu den erstgenannten "Polyurethanionomeren" gehören sowohl chemisch fixierte Kationen, d.h. insbesondere chemisch eingebaute Ammoniumionen aufweisende Polyurethane als auch chemisch fixierte Anionen, d.h. insbesondere einge-

Le A 17 633

809821/0042

baute Sulfonat- oder Carboxylatgruppen aufweisende Polyurethane. Zu den letztgenannten nichtionischen, in Wasser dispergierbaren Polyurethanen gehören insbesondere die seitensständige Polyäthylenoxidketten aufweisenden Polyurethane bzw. Polyurethanharnestoffe gemäß DT-OS 2 314 512 und 2 314 513.

Die Dispersionen dieser Polyurethane besitzen je nach Art des hydrophilen Zentrums verschiedene, charakteristische Eigenschaftsbilder. So sind Polyurethanionomerdispersionen, da die in ihnen enthaltenen Salzgruppen in ihrer Löslichkeit praktisch nicht temperaturabhängig sind, gegen Erhitzen bis zum Sieden stabil, nichtionische Dispersionen koagulieren dagegen bereits beim Erhitzen auf mittlere Temperatur (ca. 60°C), da die Polyäthylenoxid-Seitenketten bei höherer Temperatur ihre Löslichkeit in Wasser allmählich verlieren. Im Gegensatz zu Ionomeren sind diese Dispersionen aber gegen den Zusatz praktisch unbegrenzter Mengen an Elektrolyten beständig und auch nach dem Gefrieren und Auftauen stabil.

Die Empfindlichkeit gegenüber Elektrolyten ist bei kationischen Polyurethanen besonders groß. In Wasser dispergierte Polyurethane mit quartären Ammonium- oder tertiären Sulfoniumgruppen koagulieren sofort, selbst wenn nur sehr geringe Mengen eines Elektrolyten mit einwertigen Ionen, wie Natriumchlorid in wässriger Lösung zugesetzt wird. Aufgrund dieser Eigenschaft ist die Herstellung und die Anwendung kationischer Polyurethandispersionen mit besonderen Problemen verbunden. So muß in der Regel zur Herstellung Wasser verwendet werden, das weitgehend von Ionen frei ist. "Hartes" Wasser führt zu einer unerwünschten Vergrößerung der dispergierten Teilchen oder zur teilweisen Koagulation.

Die Pigmentierung kationischer Dispersionen gestaltet sich häufig schwierig, da an der Pigmentoberfläche adsorbierte Ionen die Einarbeitung der Pigmente erschweren und Inhomogenitäten bewirken. Die außerordentliche Empfindlichkeit kationischer Polyurethandispersionen gegenüber Zusätzen der verschiedensten Art hat den technischen Einsatz sehr erschwert oder sogar unmöglich gemacht. Andererseits weisen kationische Dispersionen besonders wünschenswerte Eigenschaften auf, z.B. sehr gute Haftung auf verschiedenartigen Substraten und ein ganz ausgezeichnetes Filmbildungsvermögen selbst bei hoher Härte der Beschichtungen.

Durch die vorliegende Erfindung werden nunmehr neue in Wasser dispergierbare kationische Polyurethane zur Verfügung gestellt, die in Form ihrer wässrigen Dispersion sowohl den Vorteil einer ausgezeichneten Frost- und Elektrolytbeständigkeit als auch den Vorteil einer sehr guten Temperaturbeständigkeit aufweisen. Wie nämlich überraschend gefunden wurde, gelingt die Herstellung derartiger in Wasser dispergierbarer kationischer Polyurethanelastomerer dann, wenn in das Polyurethan sowohl seitenständige oder endständige Äthylenoxid-Einheiten aufweisende hydrophile Ketten als auch kationische Gruppen eingebaut werden.

Dies ist durchaus überraschend, da sich herausstellte, daß Mischungen von wässrigen Dispersionen ionischer und nichtionischer Polyurethane keineswegs eine derartige Kombination erstrebenswerter Eigenschaften aufweisen. Derartige Mischungen weisen vielmehr vor allem die Nachteile der Einzelbestandteile auf.

Durch den Einbau hydrophiler Polyäthersegmente entweder an den Enden der Polymer-Hauptkette oder in Form von seitensständigen Ketten wird ein überraschend wirksamer Schutz der kationischen Polyurethane gegenüber der Einwirkung von Elektrolyten erzielt. Die Dispersionen werden durch verdünnte Natriumchlorid-Lösung nicht mehr gefällt.

Gegenüber Produkten, bei denen die hydrophilen Polyäthersegmente statistisch über die ganze Polymerhauptkette verteilt sind, zeichnen sich die Dispersionen gemäß vorliegender Erfindung durch ein besonders günstiges rheologisches Verhalten aus. Die dispergierten Teilchen sind nur mäßig und im wesentlichen nur in der Randzone gequollen, so daß eine günstige Relation von Feststoffgehalt der Dispersion und ihrer Viskosität erzielt wird. 40 %ige Dispersionen sind noch gut fließend.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit elektrostabile wässrige Dispersionen von Polyurethan-Kationomeren, gekennzeichnet durch

- a) seitensständige oder endständige Polyalkylenoxid-Polyätherketten mit einem Gehalt an Äthylenoxid-Einheiten von 2-10 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Polyurethan und
- b) einen Gehalt an $-N^{\text{(+)}}-$ oder $-S^{\text{(+)}}-$ Gruppen von 16-100 Milliäquivalenten pro 100 g Polyurethan,
- c) eine durchschnittliche Teilchengröße des dispergierten Polyurethans von $< 300 \text{ m}_{\mu}$,
- d) einen Feststoffgehalt von 10-45 %.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist schließlich auch das bevorzugte Verfahren zur Herstellung der erfindungsge-mäßen in Wasser dispergierbaren Polyurethanelastomeren mit im wesentlichen linearer Molekülstruktur durch Umsetzung von organischen Diisocyanaten mit im Sinne der Isocyanat-polyadditionsreaktion difunktionellen endständige gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähige Wasserstoffatome auf-weisenden organischen Verbindungen des Molekulargewichts-bereichs 300 bis 6000 unter Mitverwendung von die Disper-gierbarkeit der Polyurethane gewährleistenden Aufbaukom-ponenten mit hydrophilen Gruppen bzw. in derartige hydro-phile Gruppen überführbaren Gruppen, wobei die zumindest teilweise Überführung der letztgenannten Gruppen in hydro-phile Gruppen während oder anschließend an die Polyadditions-reaktion erfolgt, sowie gegebenenfalls unter Mitverwendung der in der Polyurethancemie an sich bekannten Kettenver-längerungsmittel eines unter 300 liegenden Molekularge-wichts sowie gegebenenfalls unter Mitverwendung der in der Polyurethancemie üblichen Hilfs- und Zusatzstoffe, dadurch gekennzeichnet, daß als Aufbaukomponenten mit hydrophilen Gruppen bzw. mit in hydrophile Gruppen über-führbaren Gruppen sowohl

- a) Diisocyanate und/oder im Sinne der Isocyanatpolyaddi-tionsreaktion difunktionelle Verbindungen mit gegen-über Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Wasserstoffatomen und mit seitenständigen Äthylenoxideinheiten aufweisenden hydrophilen Ketten und/oder Monoisocyanate mit Äthylen-oxid-Einheiten aufweisenden hydrophilen Ketten und/oder im Sinne der Isocyanatpolyadditionsreaktion monofunktio-nelle Verbindungen mit gegenüber Isocyanatgruppen reak-

tionsfähigen Wasserstoffatomen mit Athylenoxid-Einheiten aufweisenden hydrophilen Ketten als auch

- b) Mono- oder Diisocyanate und/oder im Sinne der Isocyanat-Polyadditionsreaktion mono- oder difunktionelle Verbindungen mit gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Wasserstoffatomen mit kationischen Gruppen oder in kationische Gruppen überführbaren Gruppen

mitverwendet werden, wobei die Art und Menge bzw. Neutralisierungs- oder Quarternierungsgrad der Komponenten a) und b) so bemessen wird, daß im letztlich erhaltenen Polyurethan 2 bis 10 Gew.-% an seiten- oder endständig eingebauten Athylenoxid-Einheiten und 16 bis 100 Milläquivalent pro 100 g an N^+ und S^- Gruppen vorliegen.

Für das bevorzugte, oben genannte Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethanelastomeren geeignete organische Diisocyanate sind solche der allgemeinen Formel $\text{R}(\text{NCO})_2$, wobei R für einen organischen Rest steht, wie er durch Entfernung der Isocyanatgruppen aus einem organischen Diisocyanat des Molekulargewichtsbereichs 112-1000, vorzugsweise 140-400, erhalten wird. Besonders bevorzugte für das erfindungsgemäße Verfahren geeignete Diisocyanate sind solche der angegebenen allgemeinen Formel, bei welchen R für einen zweiwertigen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4-18 Kohlenstoffatomen, einen zweiwertigen cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 5-15 Kohlenstoffatomen, einen zweiwertigen aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6-15 Kohlenstoffatomen oder einen araliphatischen Kohlen-

wasserstoffrest mit 7-15 Kohlenstoffatomen steht. Typische Vertreter von für das erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt geeigneten organischen Diisocyanaten sind z.B. Tetramethylen-diisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Dodecamethylendiisocyanat, Cyclohexan-1,3- und -1,4-diisocyanat, 1-Isocyanato-3-isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexan, 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan oder auch aromatische Diisocyanate, wie 2,4-Diisocyanatotoluol, 2,6-Diisocyanatotoluol, aus diesen Isomeren bestehende Gemische, 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan, 1,5-Diisocyanatonaphthalin usw..

Für das erfindungsgemäße Verfahren geeignete, im Sinne der Isocyanat-Polyaddition difunktionelle endständige, gegenüber Isocyanat reaktionsfähige Gruppen aufweisende Verbindungen des Molekulargewichtsbereichs 300-6000, vorzugsweise 500-3000, sind insbesondere

1. die in der Polyurethan-Chemie an sich bekannten Dihydroxypolyester aus Dicarbonsäuren, wie Bernsteinsäure, Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Tetrahydrophthalsäure usw. und Diolen, wie z.B. Äthylenglykol, Propylenglykol-1,2, Propylenglykol-1,3, Diäthylenglykol, Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6, Octandiol-1,8, Neopentylglykol, 2-Methylpropandiol-1,3, oder die verschiedenen isomeren Bishydroxymethylcyclohexane;
2. die in der Polyurethan-Chemie an sich bekannten Polylactone, wie z.B. die auf den oben genannten zweiwertigen Alkoholen gestartete Polymerisate des -Caprolactons;

11

3. die in der Polyurethan-Chemie an sich bekannten Polycarbonate, wie sie durch Umsetzung beispielsweise der oben genannten Diole mit Diarylcarbonaten oder Phosgen zugänglich sind;
4. die in der Polyurethan-Chemie an sich bekannten Polyäther, wie z.B. die unter Verwendung von zweiwertigen Startermolekülen, wie Wasser, den obengenannten Diolen oder 2 NH-Bindungen aufweisende Amine hergestellten Polymerisate bzw. Mischpolymerisate des Styroloxids, Propylenoxids, Tetrahydrofurnas, Butylenoxids oder Epichlorhydrins. Auch Äthylenoxid kann anteilmäßig mitverwendet werden mit der Maßgabe, daß der verwendete Polyäther maximal ca. 10 Gew.-% an Äthylenoxid enthält. Im allgemeinen werden jedoch solche Polyäther eingesetzt, die ohne Mitverwendung von Äthylenoxid erhalten wurden;
5. die in der Polyurethan-Chemie an sich bekannten Polythioäther, Polythiomischäther, Polythioätherester;
6. die in der Polyurethan-Chemie an sich bekannten Polyacetale, beispielsweise aus den oben genannten Diolen und Formaldehyd; sowie
7. difunktionelle endständige, gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähige Gruppen aufweisende Polyätherester.

Bevorzugt werden beim erfindungsgemäßen Verfahren Dihydroxypolyester, Dihydroxypolylactone, Dihydroxypolyäther und Dihydroxypolycarbonate eingesetzt.

Grundsätzlich können die erfindungsgemäßen Verbindungen jedoch auch ohne Mitverwendung von höhermolekularen Polyhy-

droxylverbindungen, d.h. ausschließlich unter Verwendung von Diisocyanaten und niedermolekularen Reaktionspartnern (Molgewicht <300) hergestellt werden.

Als beim erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung der selbst dispergierbaren Polyurethane mitzuverwendende Kettenverlängerer eines unter 300 liegenden Molekulargewichts kommen beispielsweise die bei der Herstellung der Dihydroxy-polyester beschriebenen niedermolekularen Diole oder auch Diamine, wie Diaminoäthan, 1,6-Diaminohexan, Piperazin, 2,5-Dimethylpiperazin, 1-Amino-3-aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexan, 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan, 1,4-Diaminocyclohexan, 1,2-Propylenediamin oder auch Hydrazin, Aminosäurehydrazide, Hydrazide von Semicarbazidocarbon-säuren, Bis-hydrazide und Bis-semicarbazide in Betracht.

Insbesondere bei Anwesenheit größerer Mengen an hydrophilen Gruppen kann es von besonderem Interesse sein, die Hydrophilie durch seitenständige hydrophobe Gruppen teilweise zu kompensieren. Geeignete Aufbaukomponenten sind z.B. Oleyldiäthanolamin, Stearyldiäthanolamin, Addukte langkettiger Alkylisocyanate an Diäthanolamin, Veresterungsprodukte langkettiger Fettsäuren mit Glycerin oder Trimethylolpropan, Addukte von 6-24 C-Atome aufweisenden Aminen oder Phenolen an Glycid oder 3-Äthyl-3-hydroxymethyl-oxetan.

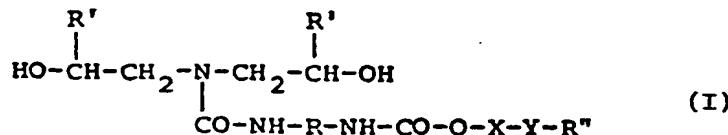
Neben den genannten im Sinne der Isocyanatpolyadditionsreaktion difunktionellen Aufbaukomponenten können in besonderen Fällen, in welchen eine Verzweigung der Poly-

urethane erwünscht ist, auch die in der Polyurethanchemie an sich bekannten tri- und höherfunktionellen Aufbaukomponenten anteilweise mitverwendet werden. Dies ist insbesondere dann vorteilhaft, wenn monofunktionelle hydrophile Polyäther eingesetzt werden. Die mittlere Funktionalität der Aufbaukomponenten soll jedoch vorzugsweise 2,1 nicht übersteigen.

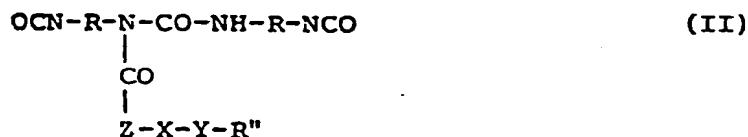
Beim erfindungsgemäßen Verfahren können als hydrophile Aufbaukomponenten sowohl ionische als auch nichtionische im Sinne der Isocyanat-Additionsreaktion sowohl mono- als auch difunktionelle Verbindungen eingesetzt werden; und zwar

- a) Diisocyanate und/oder im Sinne der Isocyanatpolyadditionsreaktion difunktionelle Verbindungen mit gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Wasserstoffatomen und mit Seitenständigen Äthylenoxideinheiten aufweisenden hydrophilen Ketten und/oder Monoisocyanate mit Äthylenoxid-Einheiten aufweisenden hydrophilen Ketten und/oder im Sinne der Isocyanatpolyadditionsreaktion monofunktionelle Verbindungen mit gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Wasserstoffatomen mit Äthylenoxid-Einheiten aufweisenden hydrophilen Ketten und
- b) beliebige Mono- oder Diisocyanate und/oder im Sinne der Isocyanatpolyadditionsreaktion mono- oder difunktionelle Verbindungen mit gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Wasserstoffatomen mit kationischen Gruppen oder in kationische Gruppen überführbaren Gruppen mitverwendet werden.

Zu den bevorzugten bifunktionellen hydrophilen Aufbaukomponenten mit Seitenständigen Äthylenoxid-Einheiten aufweisenden hydrophilen Ketten gehören sowohl Verbindungen der Formel



und/oder Verbindungen der Formel



Besonders bevorzugte Aufbaukomponente a) sind solche der erstgenannten Formel (I).

In obigen Formeln (I) und (II) stehen

R für einen zweiwertigen Rest, wie er durch Entfernung der Isocyanatgruppen aus einem Diisocyanat der Formel R(NCO)₂ der vorstehend genannten Art erhalten wird,

R' für Wasserstoff oder einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise für Wasserstoff oder eine Methylgruppe,

R'' für einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise einen unsubstituierten Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,

X für eine Polyalkylenoxidkette mit 5 bis 90, vorzugsweise 20 bis 70 Kettengliedern, welche zumindest zu 40 %, vor-

2651505

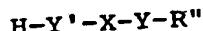
15

zugsweise zumindest zu 65 % aus Äthylenoxid-Einheiten bestehen und die neben Äthylenoxid-Einheiten auch Propylenoxid-, Butylenoxid- oder Styroloxid-Einheiten darstellen können, wobei unter den letztgenannten Einheiten Propylenoxid-Einheiten bevorzugt sind.

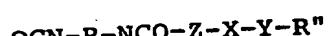
- y vorzugsweise für Sauerstoff oder aber auch für -NR^m -, wobei R^m bezüglich seiner Definition R" entspricht,
- z für einen Rest, der in seiner Bedeutung der Definition von Y entspricht.

Die Herstellung der Verbindungen der obengenannten Formeln (I) und (II) kann gemäß den Verfahrensweisen der DT-OS 2 314 512 bzw. 2 314 513 erfolgen, wobei in Ergänzung der dort gemachten Offenbarung darauf hingewiesen wird, daß anstelle der dort als Ausgangsmaterial erwähnten monofunktionellen Polyätheralkohole auch solche eingesetzt werden können, deren Polyäthersegment außer Äthylenoxid-Einheiten auch bis zu 60 Gew.-%, bezogen auf Polyäthersegment an Propylenoxid-, Butylenoxid- oder Styroloxid-, vorzugsweise Propylenoxid-Einheiten aufweisen. Der Anteil derartiger "gemischter Polyäthersegmente" kann in speziellen Fällen spezifische Vorteile mit sich bringen.

Weitere besonders bevorzugte hydrophile Aufbaukomponenten zum Einbau endständiger oder seitenständiger hydrophiler Äthylenoxideinheiten aufweisender Ketten sind Verbindungen der Formel



und/oder Verbindungen der Formel



wobei

X, Y, Z, R, R" die oben erläuterte Bedeutung haben, und
Y' in seiner Bedeutung Y entspricht, jedoch
zusätzlich auch für -NH- stehen kann.

Vorzugsweise werden monofunktionelle Polyäther jedoch nur in Mollmengen von $\leq 10\%$, bezogen auf das verwendete Polyisocyanat eingesetzt; um den gewünschten hochmolekularen Aufbau der Polyurethan-Elastomeren zu gewährleisten. Bei der Verwendung größerer Mollmengen an monofunktionellen Alkylenoxidpolyäthern ist die Mitverwendung von trifunktionalen gegenüber Isocyanat reaktive Wasserstoffatome aufweisenden Verbindungen von Vorteil, jedoch soll die mittlere Funktionalität der Aufbaukomponenten (Polyisocyanate sowie Polyhydroxylverbindungen) vorzugsweise 2,1 nicht übersteigen.

Die Herstellung der monofunktionellen hydrophilen Aufbaukomponenten erfolgt in Analogie zu den in DT-OS 2 314 512 oder 2 314 513 bzw. in US-PS 3 905 929 oder 3 920 598 beschriebenen Verfahren durch Alkoxylierung eines monofunktionellen Starters wie z.B. n-Butanol oder n-Methyl-butylamin unter Verwendung von Äthylenoxid und gegebenenfalls einem weiteren Alkylenoxid z.B. Propylenoxid, sowie gegebenenfalls weitere, jedoch weniger bevorzugte, Modifizierung der so erhältlichen einwertigen Polyätheralkohole durch Umsetzung mit überschüssigen Mengen an Diisocyanaten bzw. durch Umsetzung mit Ammoniak zu den entsprechenden primären Aminopolyäthern.

Erfindungswesentliche Aufbaukomponenten b) sind vorzugsweise im Sinne der Isocyanatpolyadditionsreaktion monofunktionelle Verbindungen mit eingebauten tertiären

Aminstickstoffatomen, die nach erfolgtem Aufbau des Polyurethans durch Quarternierung und/oder Neutralisation in die entsprechenden Ammoniumionen überführt werden. Beispiele derartiger Verbindungen sind in US-PS 3 479 310, Kolonne 4, Zeilen 11-62 erwähnt. Geeignete Neutralisations- oder Quarternierungsmittel sind beispielsweise in dem US-Patent in Kolonne 6, Zeilen 14-25 genannt.

Für den Einbau von gegenüber den Ammoniumgruppen weniger bevorzugten tertiären Sulfoniumgruppen in das Polyurethan werden beispielsweise die in der US-Patentschrift 3 419 533, Kolonne 3, Zeile 75 bis Kolonne 4, Zeile 51 aufgeführten Verbindungen als Aufbaukomponenten eingesetzt.

Grundsätzlich ist es ohne Belang auf welche Weise die kationischen Zentren in das Polyurethan eingebaut wurden. So kann man z.B. außer den in den beiden genannten Patentschriften aufgeführten Methoden auch ein Epoxigruppen tragendes Polyurethan oder NCO-Präpolymer herstellen und durch Umsetzung der Epoxigruppe mit einem primären oder sekundären Amin das basische Zentrum einführen, das anschließend durch eine anorganische oder organische Säure oder ein Alkylierungsmittel in die Salzform übergeführt wird.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren wird die Art und Menge der Komponenten a) so gewählt, daß in den erfindungsgemäßen Polyurethanen 2 bis 10, vorzugsweise 4 bis 8 Gew.-% an seiten- oder endständig eingebauten Äthylenoxid-Einheiten

-CH₂-CH₂-O- vorliegen. Die Art und Menge bzw. der Neutralisations- oder Quarternierungsgrad der Komponenten b) wird beim erfindungsgemäßen Verfahren so gewählt, daß in den erfindungsgemäßen Polyurethanen 16 bis 100 Milliäquivalent pro 100 g, vorzugsweise 16 bis 40 Milliäquivalent pro 100 g an =N[⊕]=, -S⁽⁺⁾-Gruppen vorliegen. Vorzugsweise liegt die Summe der Anzahl der Milliäquivalente eingebauter ionischer Gruppen pro 100 g Polyurethan und der Anzahl an "Pseudomilliäquivalenten" an eingebauten seitenständigen Äthylenoxid-Einheiten pro 100 g Polyurethan bei 20 bis 120 und besonders bevorzugt zwischen 24 und 56.

Unter einem "Pseudomilliäquivalent" an seitenständig oder endständig eingebauten Äthylenoxid-Einheiten soll hierbei die Menge an innerhalb einer Polyalkylenoxid-Kette eingebauten Äthylenoxid-Einheiten verstanden werden, die zur Dispergierbarkeit des Polyurethans in Wasser den gleichen Beitrag liefert wie ein Milliäquivalent an eingebauten ionischen Gruppen.

(Die Wirksamkeit der obengenannten ionischen Gruppen bezüglich ihres Beitrags zur Dispergierbarkeit des Polyurethans hängt ausschließlich von der Anzahl der Milliäquivalente ionischer Gruppen und nicht von der Art der ionischen Gruppen ab.) Bei den wässrigen Polyurethandispersionen hängt der mittlere Teilchendurchmesser der dispergierten Polyurethaneilchen von der Konzentration der eingebauten hydrophilen Zentren im Polyurethan ab. So steigt im allgemeinen die mittlere Teilchengröße bei ansonsten analogem Aufbau des Polyurethans mit sinkender

2651505

19

Konzentration an hydrophilen Zentren. Wie sich aufgrund eingehender Studien der Anmelderin herausstellte, kann man in einem beliebigen, in Wasser dispergierbaren, ausschließlich ionisch modifiziertem Polyurethan bei ansonsten völlig analogem Molekülaufbau die ionischen Gruppen stets durch eine bestimmte Menge an seitenständig innerhalb einer Polyätherkette angeordnetem Äthylenoxid so ersetzen, daß ein entsprechendes ausschließlich nichtionisch modifiziertes Polyurethan erhalten wird, das in Wasser dispergierter Form die gleiche mittlere Teilchengröße aufweist, (wobei eine analoge Herstellungsweise der Polyurethandispersion vorausgesetzt wird), wenn die im ionisch modifizierten Polyurethan vorliegenden Milliäquivalente an ionischen Gruppen durch die gleiche Anzahl an "Pseudomilliäquivalenten" an nicht ionischen Gruppen ersetzt werden. So entsprechen einem Milliäquivalent an eingebauten ionischen Gruppen 0,5 g seitenständig innerhalb einer Polyätherkette eingebauten Äthylenoxid-Einheiten. Unter einem "Pseudomilliäquivalent" an nichtionischen Gruppen sind demzufolge 0,5 g an seitenständig innerhalb einer Polyätherkette eingebauten Äthylenoxid-Einheiten zu verstehen. Demzufolge weist beispielsweise eine wäßrige Dispersion eines ausschließlich ionisch modifizierten Polyurethans mit einem Gehalt an 16 Milliäquivalent pro 100 g an einer der oben genannten ionischen Gruppen dispergierte Polyurethanpartikel mit dem gleichen mittleren Teilchendurchmesser auf wie eine analog aufgebaute und hergestellte ausschließlich nichtionisch modifizierte Polyurethandispersion mit einem Gehalt an 8 g pro 100 g an innerhalb einer Polyätherkette eingebautem Äthylenoxid.

Le A 17 633

- 16 -

809821/0042

Die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung der selbst-dispergierbaren Polyurethane kann nach den an sich bekannten Methoden der Polyurethanchemie sowohl nach dem Einstufen- als auch dem Zweistufen-Verfahren (Präpolymer-Verfahren) erfolgen.

Bei der Herstellung der selbst-dispergierbaren Polyurethane kommen die Reaktionspartner in einem Äquivalentverhältnis von Isocyanatgruppen zu gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Gruppen von 0,8:1 bis 2,5:1, vorzugsweise 0,95:1 bis 1,5:1 zum Einsatz. Bei der Verwendung eines NCO-Überschusses entstehen dabei naturgemäß NCO-Gruppen aufweisende Verbindungen, die bei ihrer Überführung in eine wäßrige Dispersion mit dem Wasser unter Kettenverlängerung zu dem dispergierten Endprodukt weiterreagieren. Dementsprechend beinhaltet das obige Äquivalentverhältnis alle am Aufbau der erfindungsgemäßen Polyurethane beteiligten Komponenten inklusive dem gegebenenfalls in Form wäßriger Lösungen verwendeten Aminogruppen aufweisenden Kettenverlängerungsmittel, nicht jedoch den Anteil des zur Dispergierung der Polyurethane eingesetzten Wassers, welches mit gegebenenfalls vorliegenden NCO-Gruppen aufweisenden Verbindungen unter Kettenverlängerungsreaktion reagiert.

Sowohl bei der Durchführung des Einstufen- als auch des Zweistufen-Verfahrens kann in Gegenwart oder auch Abwesenheit von Lösungsmitteln gearbeitet werden. Geeignete Lösungsmittel, insbesondere wenn - wie unten beschrieben - während oder im Anschluß an die Polyurethanherstellung die Überführung der Polyurethane in eine wäßrige Dispersion beabsichtigt ist, sind beispielsweise mit Wasser misch-

bare, gegenüber Isocyanatgruppen indifferente Lösungsmittel mit einem unter 100°C liegenden Siedepunkt wie z.B. Aceton oder Methyläethylketon.

Bei der Durchführung des Einstufenverfahrens werden bevorzugt die oben unter 1. bis 7. genannten difunktionellen endständige, gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähige Gruppen aufweisenden Verbindungen des Molekulargewichtsbereichs 500 bis 6000 mit den hydrophilen Komponenten a) und b) sowie dem gegebenenfalls mitzuverwendenden Kettenverlängerer eines unter 500 liegenden Molekulargewichts gemischt. Der so erhaltenen Mischung wird anschließend die Diisocyanatkomponente in Abwesenheit von Lösungsmitteln zugegeben, wonach das Reaktionsgemisch vorzugsweise bei 50 bis 150°C liegenden Temperaturen, gegebenenfalls nach Zugabe der in der Polyurethanchemie an sich bekannten Katalysatoren zur Reaktion gebracht wird. Die Menge der Diisocyanatkomponenten wird hierbei so gewählt, daß ein NCO/OH-Verhältnis von 0,8 bis 1,05 vorliegt. Während der Reaktion steigt die Viskosität der Reaktionsmischung an, so daß der Mischung nach und nach eines der genannten Lösungsmittel zugegeben wird. Schließlich wird eine organische Lösung des ausreagierten Polyurethans erhalten, deren Konzentration vorzugsweise auf 10 bis 70, insbesondere 15 bis 55 Gew.-% Feststoff eingestellt wird. Bei diesem Einstufenverfahren empfiehlt sich insbesondere die Verwendung von tertiären Aminen mit 2 alkoholischen Hydroxylgruppen als Komponente b). Falls als Komponente b) Verbindungen eingesetzt werden, welche in kationische Gruppen überführbare Gruppen aufweisen, empfiehlt sich diese Überführung durch

an sich bekannte Neutralisation oder Quarternierung im Anschluß an die Polyadditionsreaktion entweder in organischer Lösung oder dergestalt, daß das in organischer Lösung vorliegende Polyurethan während seiner Überführung in eine wässrige Dispersion durch im Wasser vorliegende Neutralisationsmittel neutralisiert wird.

Die Überführung der gelösten Polyurethanelastomren in eine wässrige Dispersion erfolgt dann zweckmäßigerweise durch Zugabe von Wasser zu der gerührten Lösung. Dabei wird in vielen Fällen die Phase einer Wasser-in-Öl-Emulsion durchlaufen, wonach sich unter gleichzeitiger Überwindung eines Viskositätsmaximums der Umschlag in eine Öl-in-Wasser Emulsion ergibt. Nach destillativer Entfernung des Lösungsmittels bleibt eine rein wässrige stabile Dispersion zurück.

Bei der Durchführung des Zweistufenverfahrens wird vorzugsweise zunächst in der Schmelze aus überschüssigem Diisocyanat, höhermolekularer Verbindung mit gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Gruppen der oben unter 1. bis 7. beispielhaft genannten Art sowie hydrophilen Komponenten a) und b) unter Einhaltung eines NCO/OH-Verhältnisses von 1,1:1 bis 3,5:1, vorzugsweise 1,2:1 bis 2,5:1 in Abwesenheit von Lösungsmitteln oder auch bereits in Gegenwart von Lösungsmitteln ein NCO-Präpolymer hergestellt, welches bei Abwesenheit von Lösungsmitteln anschließend, beispielsweise in einem geeigneten Lösungsmittel aufgenommen wird. Die so erhaltene Lösung des Präpolymeren kann dann in an sich bekannter Weise mit dem Kettenverlängerungsmittel der oben

beispielhaft aufgeführten Art eines unter 300 liegenden Molekulargewichts zur Reaktion gebracht werden. Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethandispersionen empfiehlt sich eine besondere Variante des Zweistufenverfahrens, bei welcher die beschriebene Lösung des NCO-Präpolymeren mit der Lösung des Kettenverlängerungsmittels - hier werden bevorzugt die genannten Diamine bzw. Hydrazinderivate als Kettenverlängerer eingesetzt - in geringen Mengen Wasser oder einem Wasser/Lösungsmittelgemisch so versetzt, daß das NCO/NH-Verhältnis zwischen 2,5 und 1,05 liegt. Diese Umsetzung kann bei Raumtemperatur oder auch vorzugsweise bei 25-60°C erfolgen. Durch nachträgliche Zufügung des restlichen Wassers und anschließender Entfernung des Lösungsmittels wird schließlich die Polyurethan-Dispersion erhalten. Es ist bei dieser Verfahrensvariante jedoch auch möglich, den Kettenverlängerer in der Gesamtmenge des in der Dispersion schließlich vorliegenden Wassers (50 bis 200 Gew.-%, bezogen auf festes Polyurethan) zu lösen.

Das beschriebene Zweistufenverfahren kann jedoch auch ohne größere Schwierigkeiten lösungsmittelfrei durchgeführt werden; und zwar dergestalt, daß man das beschriebene NCO-Präpolymer lösungsmittelfrei herstellt und als Schmelze in das Wasser einröhrt, wobei auch hier die genannten Aminogruppen aufweisenden Kettenverlängerer in im Wasser gelöster Form vorliegen können.

Die erfindungsgemäßen in Wasser dispergierbaren Polyurethanelastomeren sind vorzugsweise von überwiegend linearem Molekularaufbau und sind durch einen Gehalt an seitenständig

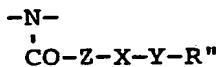
oder endständig innerhalb einer Polyätherkette eingebautem Äthylenoxid von 2 bis 10, vorzugsweise 4 bis 8 Gew.-% und einem Gehalt an $=N^{\oplus}$ oder $-S^{(+)}$ -Gruppen von 16 bis 100, vorzugsweise 16 bis 40 Milliäquivalent pro 100 gekennzeichnet. Vorzugsweise ist die seitenständige Polyalkylenoxidkette, die die erfindungswesentlichen Äthylenoxid-Einheiten aufweist, über Gruppierungen

i) der Formel



oder

ii) der Formel



verbunden, wobei

R, R'', R''' , X, Y und Z die oben genannte Bedeutung haben.

Das vorstehend beschriebene erfindungsgemäße Verfahren stellt lediglich den bevorzugten, nicht jedoch den einzigen Weg zu diesen erfindungsgemäßen Polyurethanen dar. Ein weiterer Weg zu den erfindungsgemäßen Polyurethanen besteht beispielsweise in der Einführung der nichtionischen seitenständigen hydrophilen Gruppen in ein bereits ionische Gruppen oder in ionische Gruppen überführbare Gruppen aufweisendes, vorzugsweise lineares Polyurethanelastomer durch Umsetzung dieses Elastomeren mit hydrophilen Monoisocyanaten der Formel



in welcher

R, X, Y, R" und R", die vorstehend genannte Bedeutung haben.

Die Herstellung derartiger hydrophiler Monoisocyanate geschieht in Analogie zu der in der DT-OS 2 314 512 beschriebenen Verfahrensweise, wobei jedoch auch hier in Ergänzung der dort gemachten Offenbarung darauf hingewiesen wird, daß anstelle der dort als Ausgangsmaterial erwähnten monofunktionelle Polyätheralkohole auch solche eingesetzt werden können, deren Polyäthersegment außer Äthylenoxid-Einheiten auch bis zu 60, vorzugsweise bis zu 35 Gew.-%, bezogen auf Polyäthersegment an Propylenoxid-, Butyloxid- oder Styrol-oxid, vorzugsweise Propylenoxid-Einheiten aufweisen.

Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethane unter Verwendung dieser hydrophilen Monoisocyanate wird vorzugsweise aus den genannten Ausgangsmaterialien ein lineares Polyurethan hergestellt unter Verwendung eines Äquivalenzverhältnisses Isocyanatgruppen:gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Gruppen von vorzugsweise 1:1, welches ionische Gruppen bzw. in ionische Gruppen überführbare Gruppen jedoch noch keine hydrophilen Polyäthersegmente aufweist. Dieses lineare Polyurethanelastomer wird dann in der Schmelze oder in einem geeigneten Lösungsmittel beispielsweise der obengenannten Art bei 50 bis 150°C mit den hydrophilen Monoisocyanaten umgesetzt, wobei vor allem eine Addition der Isocyanatgruppe des hydrophilen Monoisocyanats an die aktiven Wasserstoffatome der im linearen Polyurethan vorliegenden Urethan-

und/oder Harnstoffgruppen eintritt. Gegebenenfalls vorliegende in ionische Gruppen überführbare Gruppen werden dann anschließend durch an sich bekannte Neutralisation- bzw. Quarternierung zumindest teilweise in die entsprechenden ionischen Gruppen überführt.

Ferner ist eine Arbeitsweise besonders bevorzugt, nach welcher ein Präpolymer mit endständigen NCO-Gruppen mit einem monofunktionellen hydrophilen Polyäther umgesetzt wird, so daß ein polymeres Polyurethan mit endständigen hydrophilen Polyäthersegmenten gebildet wird. Selbstverständlich kann ein solches Produkt auch nach einem Einstufenverfahren erhalten werden, indem ein entsprechender hydrophiler monofunktioneller Polyäther beim Aufbau des Polyurethans als Aufbaukomponente mit eingesetzt wird. Schließlich kann man selbstverständlich auch ein Präpolymer mit endständigen OH, SH, NH₂, NHR oder COOH-Gruppen mit einem hydrophilen Monoisocyanat der Formel



umsetzen. Hierbei haben R, X, Y, R" die vorstehend genannte Bedeutung.

Diese Gruppe von erfindungsgemäßen Polyurethanen ist durch die Gruppierung



wobei

U für -O-CO-NH-, -NH-CO-NH-, -NH-CO-, -S-CO-NH- steht und

R, X, Y, R" die vorstehend genannte Bedeutung haben.

Sofern Polyurethane mit endständigen monofunktionellen hydrophilen Polyäthern hergestellt werden, wird vorzugsweise für eine zumindest geringe Verzweigung dieser Produkte Sorge getragen, z.B. durch anteilige Mitverwendung tri- oder polyfunktioneller Aufbaukomponenten oder durch teilweise Allophanatisierung, Trimerisierung oder Biuretisierung, wobei jedoch die mittlere Funktionalität der Aufbaukomponenten vorzugsweise 2,1 nicht übersteigt.

Das so erhaltene als Schmelze oder als Lösung vorliegende erfindungsgemäße Polyurethan kann dann durch Vermischen mit Wasser und gegebenenfalls anschließendem Abdestillieren des Hilfslösungsmittels in eine wäßrige Dispersion überführt werden.

Grundsätzlich können die erfindungsgemäßen Polyurethane nach beliebigen Verfahren in wäßrige Dispersionen überführt werden. Zu erwähnen wären hier als Beispiele die Dispergierung, ohne Verwendung von Lösern, z.B. durch Vermischung der Polyurethanschmelze mit Wasser in Geräten, die hohe Schergefälle erzeugen können, sowie die Verwendung von sehr geringen Mengen Lösungsmitteln zur Plastifizierung bei der Verarbeitung in den gleichen Geräten, weiterhin die Zuhilfenahme nicht mechanischer Dispergiermittel, wie Schallwellen extrem hoher Frequenz. Schließlich ist auch bei Polyurethanharzstoffen die Kettenverlängerung nach der Überführung des Prepolymers in eine wäßrige Emulsion möglich. Es können jedoch auch einfache Mischer, z.B. Rührkessel oder sogenannte Durchlaufmischer Verwendung finden, da die Polyurethane gemäß Erfindung selbstdispersierbar sind.

Die erfindungsgemäß dispergierten Polyurethane besitzen eine mittlere Teilchengröße von < 300 m_u, vorzugsweise etwa 10 bis 250 m_u.

Dies ist der Teilchengrößenbereich innerhalb dessen bei üblichen kationischen Dispersionen die größte Empfindlichkeit gegenüber Elektrolytzusätzen besteht. Die Dispersionen sind opak bis durchscheinend und zeigen ausgeprägten Tyndalleffekt, insbesondere, wenn sie auf ca. 10 % Feststoffgehalt verdünnt werden.

Das rheologische Verhalten der Dispersionen, auf das im einzelnen nicht eingegangen werden soll, hängt von der Teilchengröße und der Konzentration ab. Beim Übergang zu kleineren Teilchen nimmt die Viskosität zu, außerdem tritt unterhalb einer Größe von ca. 100 m_u eine zunehmend höhere Fließgrenze auf (Bingham-Körper). Unbeschadet dieser Abhängigkeit erhöht sich die Viskosität mit zunehmender Konzentration, die bei dieser Klasse von Dispersionen bis zu 65 % betragen kann, z.T. bis zu einer Größe von 50 P.

Die Dispersionen sind trotz ihres Gehaltes an kationischen Gruppen weitgehend unempfindlich gegen Elektrolyte; dies erlaubt z.B. die sauer katalysierte Vernetzung der Latexteilchen mit Formaldehyd oder Formaldehydderivaten; ebenso ist ihre Pigmentierung mit elektrolyt-aktiven Pigmenten oder Farbstoffen möglich.

Die Dispersionen können mit anderen kationischen oder nichtionischen Dispersionen verschnitten werden, wie z.B.

mit Polyvinylacetat, Polyäthylen-, Polystyrol-, Polybutadien-, Polyvinylchlorid-, Polyacrylat- und Copolymerisat-Kunststoff-Dispersionen. Auch der Zusatz von an sich bekannten chemisch nicht fixierten vorzugsweise ionischen Emulgatoren ist möglich, jedoch selbstverständlich nicht erforderlich.

Schließlich können auch Füllstoffe, Weichmacher, Pigmente, Ruß- und Kieselsäuresole, Aluminium-, Ton-, Asbest-Dispersionen in die Dispersionen eingearbeitet werden.

Die Dispersionen der Polyurethanmassen in Wasser sind meist stabil, lager- und versandfähig und können zu beliebig späterem Zeitpunkt, z.B. formgebend, verarbeitet werden. Sie trocknen im allgemeinen unmittelbar zu formstabilen Kunststoffüberzügen auf, jedoch kann die Formgebung der Verfahrensprodukte auch in Gegenwart von an sich bekannten Vernetzungsmitteln erfolgen. Je nach der gewählten chemischen Zusammensetzung und dem Gehalt an Urethangruppen erhält man Polyurethane mit unterschiedlichen Eigenschaften. So können weiche klebrige Massen, thermoplastische und gummielastische Produkte der verschiedensten Härtegrade bis zu glasharten Duroplasten erhalten werden. Die Hydrophilie der Produkte kann ebenfalls in gewissen Grenzen schwanken. Die elastischen Produkte lassen sich bei höheren Temperaturen, beispielsweise 100-180°C thermoplastisch verarbeiten, sofern sie nicht chemisch vernetzt sind.

Die Verfahrensprodukte sind zur Beschichtung bzw. zum Überziehen und zum Imprägnieren von gewebten und nichtgewebten Textilien, Leder, Papier, Holz, Metallen, Keramik, Stein,

Beton, Bitumen, Hartfaser, Stroh, Glas, Prozellan, Kunststoffen der verschiedensten Art, Glasfasern, zur antistatischen und knitterfreien Ausrüstung, als Binder für Vliese, Klebstoffe, Haftvermittler, Kaschierungsmittel, Hydrophobiermittel, Weichmacher, Bindemittel, z.B. für Kork- oder Holzmehl, Glasfasern, Asbest, papierartige Materialien, Plastik- oder Gummiabfälle, keramische Materialien, als Hilfsmittel im Zeugdruck und in der Papierindustrie, als Zusatz zu Polymerisaten, als Schlichtemittel, beispielsweise für Glasfasern, und zur Lederausrüstung geeignet.

Vorzugsweise werden die Dispersionen bzw. Pasten dabei auf eine poröse Unterlage appliziert, die anschließend mit dem Fertigprodukt verbunden bleibt, wie z.B. gewebte oder nichtgewebte textile Gebilde bzw. Fasermatten, Filze oder Vliese, auch Papiervliese, Schaumstoff-Folien oder Spaltleder, die vermöge ihrer Saugwirkung eine sofortige Verfestigung des Überzuges bewirken. Anschließend wird bei erhöhter Temperatur getrocknet und gegebenenfalls verpreßt. Die Trocknung kann aber auch auf glatten porösen oder nichtporösen Materialien, z.B. Metall, Glas, Papier, Karton, keramischen Materialien, Stahlblech, Silikon-Kautschuk, Aluminiumfolie, erfolgen, wobei das fertige Flächengebilde anschließend abgehoben und als solches verwendet bzw. nach dem Umkehrverfahren durch Kleben, Flammkaschieren, Kalandern auf ein Substrat aufgebracht wird. Die Applikation nach dem Umkehrverfahren kann dabei zu einem beliebigen Zeitpunkt vorgenommen werden.

Durch Mitverwendung von Vinylpolymerisaten oder aktiven bzw. inaktiven Füllstoffen kann man die Eigenschaften der Verfahrensprodukte abwandeln. Verwendbar sind beispielsweise Polyäthylen, Polypropylen, Polyvinylacetat, Äthylen-Vinyl-acetat-Copolymerisate, die gegebenenfalls (teilweise) verseift und/oder mit Vinylchlorid gepropft sein können, Styrol-Butadien-Copolymerisate, Äthylen-(Ppropf)-Copolymerisate, Polyacrylate, Ruß, Kieselsäure, Asbest, Talkum, Kaolin, Titandioxid, Glas als Pulver oder in Form von Fasern, Cellulose. Je nach gewünschtem Eigenschaftsbild und Verwendungszweck der Endprodukte können bis zu 70 %, bezogen auf Gesamt-trockensubstanz solcher Füllstoffe im Endprodukt enthalten sein.

Selbstverständlich können auch Farbstoffe, Pigmente, Weichmacher oder die rheologischen Eigenschaften beeinflussende Zusätze beigelegt werden.

Die Trocknung der nach verschiedenen Applikationstechniken erhaltenen Produkte kann bei Raumtemperatur oder bei erhöhter Temperatur erfolgen. Die im Einzelfall zu wählende Trocknungstemperatur, die außer von der chemischen Zusammensetzung des Materials vor allem von Feuchtigkeitsgehalt, der Trockenzeit und der Schichtdicke abhängt, wird leicht durch einen Vortest ermittelt. Bei gegebener Erhitzungszeit muß die Trockentemperatur in jedem Fall unter der Verfestigungstemperatur liegen.

Anschließend können die Flächengebilde zur Erhöhung der Widerstandsfähigkeit ihrer Oberfläche mit einer Appretur

(Finish) überzogen werden. Bevorzugt werden hierfür wiederum wäßrige Dispersionen oder Lösungen verwendet.

Aus feinteiligen Dispersionen und Solen erhaltene sehr harte Polyurethane sind als Einbrennlacke und teilweise sogar als lufttrocknende Lacke geeignet. Sie verbinden hohe Härte und Elastizität mit gutem Hochglanz und - bei Verwendung mit aliphatischen Diisocyanaten - mit guter Licht- und Wetterechtheit.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Zusammensetzung, Herstellung und einige physikalische Eigenschaften erläutern.

Beispiel 1

a) Herstellung des nichtionisch-hydrophilen Kettenverlängerers

Der nichtionisch-hydrophile Kettenverlängerer wird in Analogie zu der in US-PS 3 905 929 beschriebenen Arbeitsweise hergestellt durch Umsetzung von äquivalenten Teilen

- (i) eines Polyäthermonoalkohols aus n-Butanol, Äthylenoxid und Propylenoxid (im Molverhältnis 83:17) der OH-Zahl 30,
- (ii) Hexandiisocyanat-1,6 und
- (iii) Diäthanolamin.

Das resultierende Diol weist ein mittleres Molekulargewicht von 2140 auf.

b) Herstellung der kationischen PU-Dispersion

4970 Gew.-Teile eines Polyesterdiols aus Adipinsäure, Phthalsäureanhydrid und Äthylenglykol der OH-Zahl 67, 16580 Gew.-Teile eines Polyesterdiols aus Phthalsäureanhydrid und Äthylenglykol der OH-Zahl 56 sowie 1350 Gew.-Teile des oben beschriebenen nichtionisch-hydrophilen Kettenverlängerers werden zusammen im Vakuum bei 15 Torr, 120°C, 30 Minuten entwässert. Nach Abkühlung auf 80°C werden 3377 Gew.-Teile Hexandiisocyanat-1,6 auf einmal zugegeben, 10 Minuten ohne Heizung eingerührt, dann

wird bei 110-120°C 45 Minuten nachgerührt. Man lässt abkühlen und verdünnt ab 80°C vorsichtig portionsweise mit insgesamt 11060 Gew.-Teilen Aceton. In die bei 60°C gerührte, schwach am Rückfluß siedende acetonische Lösung werden 500 Gew.-Teile N-Methyldiäthanolamin gegeben und mit 1580 Gew.-Teilen Aceton nachgespült, man röhrt eine Stunde bei 60°C, fügt 222 Gew.-Teile 1,2-Diaminopropan zu, spült mit 1580 Gew.-Teilen Aceton nach und verdünnt mit weiteren 7110 Gew.-Teilen Aceton. Die acetonische Lösung wird weiter bei 60°C gerührt. 30 Minuten nach der Aminzugabe werden 100 Gew.-Teile Wasser und 1 Gew.-Teil Dibutylzinn-dilaurat zugefügt und mit 10270 Gew.-Teilen Aceton verdünnt.

Nach 6 Stunden lässt sich in der acetonischen Lösung IR-spektroskopisch kein Isocyanat mehr nachweisen. Man fügt 500 Gew.-Teile Dimethylsulfat gelöst in 1580 Gew.-Teilen Aceton zu, röhrt 1 Stunde bei 50°C nach und lässt dann - ebenfalls bei 50°C - 36000 Gew.-Teile auf 50°C vorgewärmtes Wasser innerhalb von 30 Minuten langsam zulaufen.

Nach Abdestillation des Acetons im Wasserstrahlpumpen-Vakuum bei 50°C gibt man 1500 Gew.-Teile einer 30 %igen Formalinlösung zu und erhält 60 000 Gew.-Teile einer stabilen kationischen Polyurethandispersion, die bei einem Feststoffgehalt von 43 Gew.-% einen pH von 4,2 sowie eine Teilchengröße (Durchmesser bestimmt mit Hilfe von Lichtstreuung) von 142-149 nm aufweist.

Elektrolytstabilität:

50 g einer auf 10 Gew.-% Feststoff eingestellten Probe dieser Dispersion benötigen bei Raumtemperatur 80 ml einer 10 %igen NaCl-Lösung zur Koagulation. Eine entsprechende PU-Dispersion, jedoch ohne den nichtionisch-hydrophilen Emulgator hergestellt, koaguliert unter gleichen Testbedingungen bereits nach der Zugabe von 3,4 ml NaCl-Lösung.

c) Allgemeine Vorschrift zur Bestimmung der Elektrolyt-stabilität kationischer PU-Dispersionen

50 ml einer auf 10 % Feststoff eingestellten kationischen PU-Dispersion werden in einem Erlenmeyerkolben vorgelegt und unter kräftigem Rühren mit einem Magnetrührer bei Raumtemperatur tropfenweise aus einer Vorratsbürette mit 10 %iger wässriger NaCl-Lösung versetzt. Nach zunehmender Verdickung tritt zumeist schlagartige Koagulation der Dispersion ein, jedenfalls bei einem Verbrauch an Kochsalzlösung <20 ml. Bei noch höherer Elektrolytstabilität bereitet die Endpunktbestimmung manchmal Schwierigkeiten, da die Koagulation nur zögernd unter teilweiser Ausflockung eintritt. In diesem Fall wird die Endpunktbestimmung erleichtert, wenn man die Kochsalzlösung in 5 ml-Portionen zusetzt, nach jeder Zugabe 5 Minuten nachröhrt und dann die Beurteilung vornimmt.

Beispiel 2

An diesem Beispiel wird die Abhängigkeit der Elektrolytstabilität von der verwendeten Menge an Äthylenoxid-Einheiten aufgezeigt.

a) 86,3 Gew.-Teile eines Polyesterdiols aus Adipinsäure, Phthalsäureanhydrid und Äthylenglykol der OH-Zahl 67, 307,7 Gew.-Teile Polyesterdiol aus Phthalsäureanhydrid und Äthylenglykol der OH-Zahl 56 sowie 17,2 Gew.-Teile eines Polyäthermonoalkohols aus n-Butanol, Äthylenoxid und Propylenoxid (im Molverhältnis 83:17) der OH-Zahl 26 werden zusammengegeben und 30 Minuten bei 15 Torr, 120°C entwässert. Nach Abkühlung auf 80°C werden 67,2 Gew.-Teile Hexandiisocyanat-1,6 zugegeben, ohne Heizung 10 Minuten eingemischt und dann weitere 110 Minuten bei 120°C gerührt. Der NCO-Gehalt wird bestimmt (3,12 %) und unter Abkühlung auf 60°C mit 80 Gew.-Teilen Aceton verdünnt. 11,9 Gew.-Teile N-Methyldiäthanolamin werden zugesetzt und 1 Stunde bei 60°C verrührt, dann wird mit weiteren 80 Gew.-Teilen Aceton verdünnt, nacheinander werden 6,6 Gew.-Teile 1-Aminomethyl-5-amino-1,3,3-trimethyl-cyclohexan und 1,94 Gew.-Teile Hydrazinmonohydrat zugegeben, 30 Minuten bei 60°C gerührt, mit weiteren 160 Gew.-Teilen Aceton verdünnt, mit 8,4 Gew.-Teilen Chloracetamid wird 1 Stunde quaterniert, 11 Gew.-Teile 85 %ige o-Phosphorsäure werden zugesetzt und schließlich lässt man 1125 Gew.-Teile Wasser zufließen, wobei eine feinteilige, bläulich durchscheinende Dispersion entsteht,

die nach Abdestillation des Acetons im Vakuum (15 Torr, Badtemperatur 50°C) einen Feststoffgehalt von 30 %, einen pH-Wert von 4,2 sowie einen mittleren Teilchendurchmesser von 143-147 nm aufweist. Die Dispersion ist erstaunlich temperaturstabil, sie übersteht eine 24-stündige Temperung bei 85°C ohne Veränderung der Teilchengröße.

Bei einem Gehalt von 2,6 % Äthylenoxid-Einheiten bezogen auf PU-Feststoff verbrauchen 50 ml einer auf 10 % Feststoff eingestellten Probe dieser Dispersion 5 ml 10 %ige wässrige Kochsalzlösung bis zur Koagulation.

- b) Gemäß Beispiel 2a) wird eine Dispersion hergestellt mit der Abänderung, daß die Menge an hydrophilen Polyäther auf 21,5 Gew.-Teile heraufgesetzt wird und damit der Gehalt an Äthylenoxid-Einheiten bezogen auf PU-Feststoff auf 3,3 % erhöht wird. Dadurch nimmt die Elektrolytstabilität zu. 50 ml einer auf 10 % Feststoff eingestellten Probe 2b) benötigen bis zur Koagulation 17,5 ml einer 10 %igen Kochsalzlösung.
- c) Gemäß Beispiel 2b) wird eine Dispersion hergestellt mit der Abänderung, daß die Menge an hydrophilem Polyäther auf 25,8 Gew.-Teile heraufgesetzt wird und damit der Gehalt an Äthylenoxid-Einheiten bezogen auf PU-Feststoff auf 3,9 % erhöht wird. Dadurch nimmt die Elektrolytstabilität zu. 50 ml einer auf 10 % Feststoff eingestellten Probe 2c) benötigen bis zu Koagulation 30 ml einer 10 %-igen Kochsalzlösung.

- d) Gemäß Beispiel 2c) wird eine Dispersion hergestellt mit der Abänderung, daß die Menge an hydrophilem Polyäther auf 30 Gew.-Teile entsprechend 4,5 % Äthylenoxid-Einheiten, bezogen auf PU-Feststoff, heraufgesetzt wird. Die Elektrolytstabilität nimmt dadurch zu. 50 ml einer auf 10 % Feststoff eingestellten Probe 2d) benötigen zur Koagulation 70 ml einer 10 %igen Kochsalzlösung.

Beispiel 3

An diesem Beispiel wird bei Dispersionen gleicher Zusammensetzung die Abhängigkeit der Elektrolytstabilität von der Teilchengröße gezeigt.

Nach dem in Beispiel 2 beschriebenen Verfahren werden Polyurethandispersionen aus folgenden Ausgangsmaterialien hergestellt:

65	Gew.-Teile Polyesterdiol aus Adipinsäure, Phthal-säureanhydrid und Äthylenglykol, OH-Zahl 67
222,6	Gew.-Teile Polyesterdiol aus Phthalsäureanhydrid und Äthylenglykol, OH-Zahl 56
16,7	Gew.-Teile nichtionisch-hydrophiler Kettenverlängerer gemäß Beispiel 1
50	Gew.-Teile Hexandiisocyanat-1,6
8,8	Gew.-Teile Methyldiäthanolamin
5,7	Gew.-Teile 1-Aminomethyl-5-amino-1,3,3-trimethyl-cyclohexan
1,6	Gew.-Teile Hydrazinmonohydrat
6,2	Gew.-Teile Chlroacetamid
8	Gew.-Teile o-Phosphorsäure (85 %ig)
844	Gew.-Teile Wasser

Durch Variation der Herstellungsbedingungen (Zeit und Temperaturvariation bei der Präpolymerbildung, Lösungsmittelmenge usw.) wurden bei gleicher chemischer Zusammensetzung Dispersionen unterschiedlicher Teilchengröße erhalten. Von diesen Dispersionen wurde mit der in Beispiel 1 angegebenen Methode die Elektrolytstabilität bestimmt. Das Ergebnis ist der folgenden Tabelle zu entnehmen.

Dispersion	Teilchengröße ¹⁾ (nm)	Elektrolytstabilität ²⁾
A	81-83	2
B	91-94	6
C	101-102	6,5
D	119-123	8
E	140-143	11
F	159-165	12
G	232 ^x	80
H	300 ^x	130

¹⁾ mittlerer Teilchendurchmesser, bestimmt mit Hilfe der Lichtstreuung

²⁾ ml Menge 10 %iger Kochsalzlösung, die notwendig ist, um 50 ml der auf 10 % Feststoff eingestellten Dispersion zu koagulieren

^x unregelmäßig, breitere Streuung

Beispiel 4

340 Gew.-Teile eines Polyesterdiols aus Hexandiol-1,6, 2,2-Dimethylpropandiol-1,3 und Adipinsäure der OH-Zahl 65 und 21,5 Gew.-Teile eines Polyäthermonoalkohols der OH-Zahl 26

(gemäß Beispiel 2) werden 30 Minuten bei einem Druck von 15 Torr und einer Temperatur von 120°C entwässert. Nach Abkühlung auf 80°C werden 67,2 Gew.-Teile Hexandiisocyanat-1,6 zugefügt, 30 Minuten bei 80°C und 90 Minuten bei 120°C nachgeführt und dann der NCO-Gehalt des Präpolymeren bestimmt (3,53 Gew.-% NCO). Man lässt abkühlen und verdünnt ab 80°C langsam mit 80 Gew.-Teilen Aceton. In die homogene Lösung (Außentemperatur 70°C) werden 9,5 Gew.-Teile N-Methyldiäthanolamin gegeben und 1 Stunde nachgeführt, es wird mit weiteren 160 Gew.-Teilen Aceton verdünnt, nacheinander werden 8,5 Gew.-Teile 1-Aminomethyl-5-amino-1,3,3-trimethylcyclohexan und 2,5 Gew.-Teile Hydrazinmonohydrat zugefügt, eine Stunde bei 70°C Außentemperatur gerührt, mit weiteren 160 Gew.-Teilen Aceton verdünnt und mit 6,7 Gew.-Teilen Chloracetamid versetzt. Nachdem das IR-Spektrum einer Probe keine NCO-Bande mehr aufweist, werden 11 g o-Phosphorsäure (85 %ig) zugegeben, anschließend lässt man 1100 Gew.-Teile auf 50°C erwärmtes Wasser zufließen und destilliert aus der entstandenen kationischen PU-Dispersion das Aceton im Wasserstrahlvakuum ab, wobei die Badtemperatur auf 50°C gehalten wird. Die resultierende stabile Dispersion weist bei einem Feststoffgehalt von 31 Gew.-% einen mittleren Teilchendurchmesser von 126-130 nm sowie einen pH-Wert von 4,2 auf. Bezogen auf Feststoff enthält das Produkt 3,7 Gew.-% Polyäthylenoxidsegmente und 17 Milliäquivalente quatären Stickstoff/100 g Polyurethan.

50 ml einer auf 10 % Feststoff eingestellten Probe dieser Dispersion benötigen 110 ml 10 %ige NaCl-Lösung zur Koagulation (Bestimmung der Elektrolytstabilität gemäß Beispiel 1).

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.